

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245461

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C07C 39/15
C07C 37/11
C07C303/28
C07C309/76
G03F 7/022

(21)Application number : 07-048219

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1995

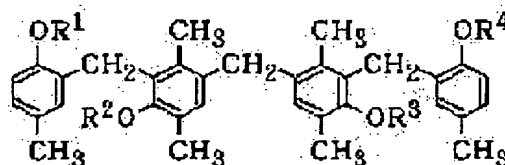
(72)Inventor : ICHIKAWA KOJI
OZAKI HARUKI
TOMIOKA ATSUSHI

(54) TETRAPHENOL COMPOUND, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new compound excellent in sensitivity, resolution and heat resistance and useful as a photosensitizer (precursor) for photosensitive resin compositions permitting good profiles, focuses, etc., and used for finely processing semiconductors.

CONSTITUTION: A compound of the formula (R1-R4 are H, 1,2-naphthoquinone diazido-4-sulfonyl, 2-naphthoquinonediazido-5-sulfonyl). For example, 4,4'-methylenebis [2-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-3,6-dimethylphenol]. The exempld compound is produced by reacting 4,4'-methylenebis(2-hydroxymethyl-3,6-dimethylphenol) with paracresol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3139319

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245461

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/15		9155-4H	C 0 7 C 39/15	
37/11			37/11	
303/28			303/28	
309/76		7419-4H	309/76	
G 0 3 F 7/022			G 0 3 F 7/022	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-48219

(22) 出願日 平成7年(1995)2月8日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 市川 幸司

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 晴喜

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 富岡 淳

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

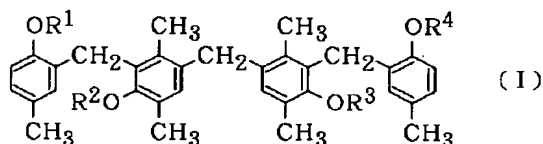
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 テトラフェノール系化合物、その製法および用途

(57) 【要約】

【目的】 レジストなどの感光剤またはその前駆体として有用なフェノール系化合物を提供し、その感光剤を用いてレジスト性能の向上を図る。

【構成】 式 (I) で示される化合物。



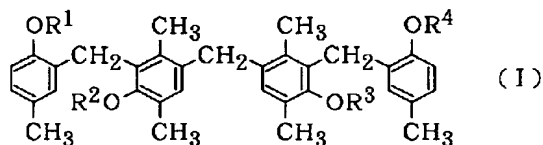
る。化合物Aは、アルカリ可溶性樹脂と混合して感光性樹脂組成物となる。

【効果】 化合物Aを含む感光性樹脂組成物は、レジスト諸性能のバランスがとれたものとなる。

R¹ ~ R⁴ は各々水素または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-もしくは-5-スルホニルを表す。このうち、R¹ ~ R⁴ がすべて水素である化合物は、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とバラクレゾールを反応させることにより製造でき、これを1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルハライドと反応させることにより、R¹ ~ R⁴ の少なくとも一つが1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルとなった化合物Aを製造でき

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)



(式中、R¹、R²、R³ およびR⁴ は互いに独立に、水素または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-もしくは-5-スルホニルを表す)で示されるテトラフェノール系化合物。

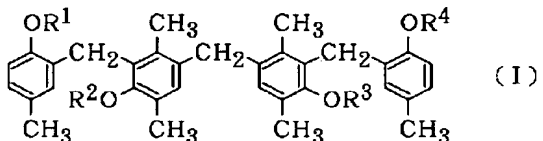
【請求項2】R¹、R²、R³ およびR⁴ がすべて水素である請求項1記載の化合物。

【請求項3】R¹、R²、R³ およびR⁴ の少なくとも一つが1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルである請求項1記載の化合物。

【請求項4】4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とパラクレゾールを反応させることを特徴とする、請求項2記載の化合物の製造方法。

【請求項5】4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]を、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルハライドと反応させることを特徴とする、請求項3記載の化合物の製造方法。

【請求項6】式(1)



(式中、R¹、R²、R³ およびR⁴ の一つは、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルを表し、残りは互いに独立に、水素または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-もしくは-5-スルホニルを表す)で示されるテトラフェノール系化合物を有効成分とする感光剤。

【請求項7】アルカリ可溶性ノボラック樹脂と混合して用いられる請求項6記載の感光剤。

【請求項8】ポジ型レジスト用である請求項7記載の感光剤。

【請求項9】アルカリ可溶性ノボラック樹脂および請求項6記載の感光剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項10】アルカリ可溶性ノボラック樹脂が、フェノール系化合物とアルデヒドの縮合物であって、そのゲルパーミエーションクロマトグラフィーパターンにおけるポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比

が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下のものである請求項9記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なテトラフェノール系化合物、その製造方法、およびその感光剤分野への適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、フェノール性水酸基を有する化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化して、半導体微細加工用の感光性樹脂組成物における感光剤として用いることは公知である。すなわち、キノンジアジド基を有する化合物とノボラック樹脂からなる組成物を金属基体上に塗布し、これに300~500nmの光を照射すると、キノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ不溶の状態からアルカリ可溶の状態になることを利用して、かかる組成物はポジ型レジストとして用いられる。こうしたポジ型レジストは、ネガ型レジストに比べて解像力に優れるという特徴を有することから、半導体用の各種集積回路の製作に利用されている。

【0003】そして、半導体産業における集積回路は近年、高集積化に伴い、微細化の一途をたどっており、今やサブミクロンのパターン形成が要求されるに至っている。そのなかでも、リソグラフィプロセスは、集積回路製造時の重要な地位を占めており、ポジ型レジストについても、一層優れた解像度(高いγ値)が求められるようになっている。

【0004】キノンジアジド化合物およびノボラック樹脂を含有するレジスト材料については、各成分の組合せについて従来から数多くの提案がなされてきている。例えば特開平1-189644号公報(=USP 5,153,096)には、フェノール性水酸基を少なくとも2個有するトリフェニルメタン系の化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化したものを、感光剤として用いることが記載されている。しかしながら、こうした公知の感光剤を用いても、現在の超高集積回路作製のための超微細加工用、いわゆるサブミクロンリソグラフィ用のレジストとしては、γ値の向上に限界があった。そこで、感度、解像度、耐熱性等のレジスト性能を向上させるための種々の研究が行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感光性樹脂組成物の感光剤成分となりうる、あるいはその原料となりうる新規なフェノール系化合物を製造し、提供することにある。

【0006】本発明の別の目的は、かかる化合物を用いて、高い感度、高い解像力、高い耐熱性、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、少ない現像残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれた感光性樹脂組成

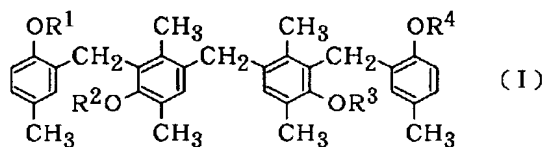
物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】研究の結果、フェノール性水酸基を4個有する特定構造のフェノール系化合物を見だし、そしてこの化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化したものを感光剤として用いることにより、上記の目的が達成されることを見だし、本発明を完成した。

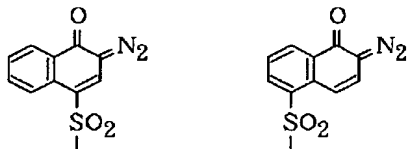
【0008】したがって、本発明は一つの見地から、次式(1)で示されるテトラフェノール系化合物を提供するものである。

【0009】



【0010】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立に、水素または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-もしくは-5-スルホニルを表す。ここでいう1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルとは、次のいずれかの式で示される基を意味する。

【0011】



【0012】また本発明は別の見地から、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とパラクレゾールを反応させることにより、式(1)で示される化合物のうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がすべて水素であるもの、すなわち、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]を1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルハライドと反応させることにより、式(1)で示され、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの少なくとも一つが1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルとなった化合物を製造する方法も提供される。

【0013】本発明はまた、もう一つ別の見地から、式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の一つが、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルであり、残りが互いに独立に、水素または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-もしくは-5-ス

ルホニルである化合物を有効成分とする感光剤を提供し、さらには、アルカリ可溶性ノボラック樹脂とともに、かかる感光剤を含有する感光性樹脂組成物をも提供する。

【0014】式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも一つが1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルである化合物は、紫外線や遠紫外線(エキシマレーザなどを含む)のような放射線に感応する感光剤として有用である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がすべて水素である化合物は、かかる感光剤の前駆体として有用である。

【0015】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がすべて水素である化合物、すなわち、4, 4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール]は、例えば、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とパラクレゾールを反応させることにより、製造することができる。この反応において原料となる4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)は、例えば、2, 5-キシレノールとホルムアルデヒドをアルカリ触媒の存在下で縮合させることにより、製造することができる。

【0016】4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とパラクレゾールの反応において、パラクレゾールは、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)に対し、一般的には5~50のモル比、好ましくは8~30、さらに好ましくは10~25のモル比で用いられる。この際、酸触媒を存在させるのが好まし

い。酸触媒は、塩酸、硫酸のような無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、パラトルエンスルホン酸のような有機酸のいずれでもよいが、なかでも、塩酸や硫酸のような鉱酸、とりわけ塩酸が好ましく用いられる。酸触媒は、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)に対し、通常1当量以下、好ましくは0.1~0.5当量の範囲で用いられる。

【0017】この反応は溶媒中で行うのが好ましく、この場合の反応溶媒は、芳香族溶媒、それも芳香族炭化水素溶媒であるのが好ましい。芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられ、なかでもトルエンが好ましく用いられる。反応溶媒、例えば芳香族溶媒は、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)とパラクレゾールの合計量を基準に、一般的には0.25~5重量倍の範囲で、好ましくは0.25~2重量倍、さらに好ましくは0.25~0.5重量倍の範囲で使用される。

【0018】反応は、通常30~80℃の範囲、好ましくは40~60℃の範囲の温度で、2~3時間程度行われる。この反応は、通常大気圧下で進行する。

【0019】芳香族溶媒中、室温付近で反応を行った場

合は、反応の進行とともに、またそれより高い温度で反応を行った場合は、反応終了後室温付近まで冷却することにより、目的物である4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕の結晶が析出してくる。この結晶を取り出すことにより、粗生成物が得られ、その後任意の精製手段を施すことができる。例えば、この化合物は常温で芳香族溶媒への溶解度が低いので、芳香族溶媒からの晶析を行うことにより、あるいは必要によりそれを繰り返すことにより、精製することができる。この際に用いる晶析溶媒は、反応に用いたものと同じであっても異なっていてよい。

【0020】また、この化合物を、後述するようにキノンジアジドスルホン酸エステル化して、半導体製造用の感光性樹脂組成物における感光剤とする場合は、水への溶解度が9g/100g以下である溶媒に上記粗生成物を溶解したあと、水洗分液することにより、金属分を低減させておくのが好ましい。ここで、水への溶解度が9g/100g以下とは、20℃の水100gに溶ける最大量が9g以下であることを意味する。またここで用いる溶媒は、20℃において、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕の溶解度が1g/100g以上であるのが好ましい。かかる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミルのような酢酸エステル類、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノンのようなケトン類などが挙げられ、なかでも酢酸エチルが好ましく用いられる。

【0021】こうして金属の低減化を図った4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕を含む溶液は、さらに芳香族溶媒を加えて、目的物を晶析させることができる。ここで用いる芳香族溶媒は、反応に用いたものと同じであっても異なっていてよいが、好ましくはトルエンが用いられる。

【0022】かくして得られる4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕は、例えば、キノンジアジドスルホン酸エステル化して、感光剤とすることができる。エステル化にあたっては、1, 2-キノンジアジド骨格を有する各種のスルホン酸誘導体を用いることができるが、好ましくは、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンハライドが用いられる。スルホンハライドを構成するハロゲンは、例えば塩素や臭素などであることができるが、通常は塩素であるのが好ましく、したがって1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンクロライドが、エステル化剤として好ましく用いられる。また、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンハライドと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンハライドの混合物

を用いることもできる。

【0023】エステル化反応において、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-および/または-5-スルホンハライドは、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕に対し、通常1.2~4のモル比、好ましくは1.4~2.5のモル比で用いられる。

【0024】この反応は、通常、脱ハロゲン化水素剤の存在下で行われる。脱ハロゲン化水素剤としては、一般的に塩基性の化合物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのような無機塩基、エチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンのようなアミン類が挙げられる。脱ハロゲン化水素剤は、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンハライドに対し、通常1.05~1.5のモル比、好ましくは1.05~1.2、さらに好ましくは1.1~1.2のモル比で用いられる。

【0025】エステル化反応は通常、溶媒中で行われる。反応溶媒としては、エーテル類、ラクトン類、脂肪族ケトン類などが挙げられ、なかでも、ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、アセトンおよび2-ヘプタノンから選ぶのが好ましい。これらをそれぞれ単独で、または2種以上組み合わせる用いることができるが、とりわけ1, 4-ジオキサンが好ましい。反応溶媒は、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕とキノンジアジドスルホンハライドの合計量を基準に、通常は2~6重量倍の範囲で、好ましくは3~5重量倍、さらに好ましくは4~5重量倍の範囲で使用される。

【0026】このエステル化反応は、常圧下、常温付近でも十分進行し、一般的には20~30℃の範囲の温度が採用され、2~10時間程度行われる。

【0027】反応終了後は、酢酸のような酸で中和し、固形物を濾過したあと、濾液を薄い酸水溶液、例えば1重量%程度の濃度の酢酸水溶液と混合すれば、目的物であるエステルが析出してくる。これを濾過、洗浄および乾燥することにより、エステルを取り出すことができる。

【0028】このエステル化反応においては、用いる1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンハライドのモル比にもよるが、通常は、式(1)におけるR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか一つがキノンジアジドスルホンとなったもの(モノエステル)、それらのいずれか二つがキノンジアジドスルホンとなったもの(ジエステル)、それらのいずれか三つがキノンジアジドスルホンとなったもの(トリエステル)、およびそれら四つのすべてがキノンジアジドスルホンとなったもの(テトラエステル)のうち、2種以上の混合物とし

て得られる。この混合物は、通常そのまま感光剤として用いることができる。

【0029】 こうしてエステル化された化合物は、紫外線や遠紫外線（エキシマレーザ等を含む）などの放射線に感応する感光剤として有利に使用することができる。この感光剤は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と組み合わせて、ポジ型レジスト用の感光性樹脂組成物とした場合に、特に高い効果を発揮する。

【0030】 感光性樹脂組成物を構成するアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール性水酸基を少なくとも 1 個有する化合物とアルデヒドとを、酸触媒の存在下に縮合させて得られるものであって、その種類は特に限定されるものでなく、レジスト分野で用いられる各種のものであることができる。ノボラック樹脂の原料となるフェノール系化合物としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール、オルトクレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3-メチル-6-tert-ブチルフェノールなどが挙げられる。また、ノボラック樹脂のもう一方の原料であるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキサル、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。特にホルムアルデヒドは、37重量%水溶液として工業的に量産されており、好適に用いられる。

【0031】 こうしたフェノール系化合物の 1 種または 2 種以上と、アルデヒドの 1 種または 2 種以上とを、酸触媒の存在下に縮合させることにより、ノボラック樹脂が得られる。酸触媒としては、有機酸、無機酸、二価金属塩などが用いられ、具体例としては、シュウ酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸亜鉛などが挙げられる。縮合反応は常法に従って行うことができ、例えば 60~120℃の範囲の温度で 2~30 時間程度行われる。また、反応はバルクで行っても、適当な溶媒中で行ってもよい。

【0032】 得られるノボラック樹脂は、レジストの現像残渣を少なくするなどの目的で、例えば分別等の操作を施して、そのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるパターンにおいて、ポリスチレン換算分子量で 900 以下の成分の面積比が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して 25% 以下となるようにしておくのが好ましい。さらには、かかるポリスチレン換算分子量で 900 以下の成分の面積比が、20% 以下となるようにしておくのがより好ましい。

【0033】 分別を行う場合、ノボラック樹脂を、良溶媒、例えばメタノールやエタノールのようなアルコール、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン、エチルセロソルブのようなエチレングリコールエーテル、エチルセロソルブアセテートのようなエチレングリコールエーテルエステル、テトラ

ヒドロフランのような環状エーテルなどに溶解し、この溶液を水中に注いで高分子量成分を沈澱させる方法、あるいはこの溶液を、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような貧溶媒と混合して分液する方法などが採用できる。

【0034】 こうした分別操作を施して高分子量成分を多くしたノボラック樹脂に、分子量 900 以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を加えることも有効である。分子量 900 以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物としては、分子構造中にフェノール性水酸基を 2 個以上有するものが好ましく、例えば特開平 2-275955 号公報（=EP-A-358,871）に記載のものが挙げられる。分子量 900 以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を用いる場合は、感光性樹脂組成物中の全固形分の量を基準として、3~40 重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0035】 本発明の感光性樹脂組成物は、式（I）で示され、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも一つが 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホニルとなった化合物を感光剤として含有するのであるが、必要に応じて、他のフェノール系化合物の 1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルを併用することもできる。併用するのに適したキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、特開平 5-204148 号公報に記載のもの、特開平 5-323597 号公報（=EP-A-570,884）に記載のもの、特開平 6-167805 号公報（=EP-A-573,056）に記載のものなどが挙げられる。

【0036】 本発明においては、こうした他のキノンジアジドスルホン酸エステルを用いる場合はそれも含めて、感光剤は、感光性樹脂組成物中の全固形分の量を基準に、10~50 重量%の範囲で含有するのが好ましい。

【0037】 感光性樹脂組成物を含むレジスト液の調製は、感光剤およびノボラック樹脂、あるいは必要に応じてさらに分子量 900 以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を、溶剤に混合溶解することにより行われる。ここで用いる溶剤は、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発したあとに均一で平滑な塗膜を与えるものが好ましい。このような溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテートのようなグリコールエステル類、ビルビン酸エチルや酢酸 n-アミル、酢酸エチルのようなエステル類、2-ヘプタノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、その他特開平 2-220056 号公報に記載のもの、特開平 4-362645 号公報に記載のもの、特開平 4-367863 号公報に記載のものなどが挙げられる。溶剤としては、それぞれの化合物を単独で、または 2 種以上混合して用いることができる。

【0038】 こうして得られるレジスト液ないしは感光性樹脂組成物は、必要に応じてさらに、添加剤として少

量の樹脂や染料を含有することもできる。

【0039】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし添加量を表す%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0040】合成例1： 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕の製造

500mlの三つ口フラスコにパラクレゾール144.16g、トルエン81.57gおよび36%塩酸0.43gを仕込み、50℃に保ちながら4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕18.98gを1時間で分割投入し、その後さらに同温度で3時間攪拌した。冷却後濾過し、得られた濾過物を酢酸エチル269gに溶解し、蒸留水47gを加えて水洗し、この水洗操作をさらに4回繰り返した。次に酢酸エチル層を濃縮し、トルエン107.5gを仕込んで、析出した結晶を濾過し、さらにこの結晶をトルエン44.54gで洗浄し、このトルエン洗浄をもう1度繰り返した。こうして得られたウェットケーキを60℃にて一昼夜減圧乾燥し、13.45gの4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕を得た。

【0041】質量分析値： MS 497

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm) :

1.92 (s, 6H); 2.02 (s, 6H); 2.09 (s, 6H); 3.68 (s, 2H); 3.88 (s, 4H); 6.33 (s, 2H); 6.48 (s, 2H); 6.70 (m, 4H); 7.94 (brs, 2H); 9.22 (brs, 2H).

【0042】合成例2： キノンジアジドスルホン酸エステル化

5リットルの四つ口フラスコに、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕を372.53g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを403.02g (2モル比)、およびジオキサンを3877.73g仕込んで完溶させ、そこへ、トリエチルアミン182.142gを20~30℃で1時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃で3時間攪拌した。次に酢酸45.04gを添加し、同温度で1時間攪拌したあと、反応混合物を濾過し、得られた濾過物をジオキサン403.02gで洗浄した。濾液および洗液を、酢酸171gおよびイオン交換水17123gの混合液に注入して1時間攪拌し、析出した結晶を濾過したあと、得られたケーキをイオン交換水3891gに投入して攪拌、洗浄し、この水洗操作をさらに3回繰り返した。次いで濾過し、得られたケーキを40℃で乾燥して、747gのエステル体(感光剤Aとする)を得た。

【0043】¹H-NMR (ジメチルスルホキシド)

δ (ppm) :

1.75 (s, 6H); 2.06 (s, 6H); 2.06 (s, 6H); 3.65 (s, 2H); 3.86 (s, 4H); 6.39 (s, 2H); 6.48 (s, 2H); 6.63 (d, 8.2 Hz, 2H); 6.89 (d, 8.2 Hz, 2H); 7.42 (d, 10 Hz, 2H); 7.66 (dd, 8.8 Hz, 2H); 7.75 (d, 10 Hz, 2H); 8.02 (s, 2H); 8.24 (d, 8Hz, 2H); 8.60 (d, 8 Hz, 2H).

【0044】参考例： ノボラック樹脂の製造

内容積1000mlの四つ口フラスコに、メタクレゾール148.5g、パラクレゾール121.5g、メチルイソブチルケトン252g、10%シュウ酸水溶液37.0gおよび90%酢酸水溶液84.8gを仕込み、100℃の油浴で加熱攪拌しながら、37%ホルマリン129.5gを40分かけて滴下し、さらに15時間反応させた。その後水洗、脱水して、ノボラック樹脂を42.3%含有するメチルイソブチルケトン溶液466gを得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4300であった。

【0045】この溶液450gを、5リットルの底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン909.6gおよびn-ヘプタン996.1gを加えて、60℃で30分間攪拌したあと、静置し、分液した。分液で得られた下層のマスに、2-ヘプタノン380gを加え、メチルイソブチルケトンおよびn-ヘプタンをエバポレーターにより除去して、ノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は9000であり、ポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は、全パターン面積に対して14%であった。

【0046】適用例1~3

参考例で得たノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を固形分換算で15部、添加剤として4, 4'-(2-ヒドロキシベンジリデン)ジ-2, 6-キシレノールを3.9部、表1に示した1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤、および2-ヘプタノンを、2-ヘプタノンが合計で50部になるように混合し、溶解した。この液を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0047】常法により洗浄したシリコンウェハーに、回転塗布器を用いて上記レジスト液を1.1μm厚で塗布し、ホットプレートにて90℃で1分間バークした。次いで、365nm(i線)の露光波長を有する縮小投影露光器〔(株)ニコン製品、NSR 1755i 7A、NA=0.5〕を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。次にこのウェハーを、ホットプレートにて110℃で1分間バークした。これを現像液"SOPD"〔住友化学工業(株)製品〕で1分間現像して、ポジ型パターンを得た。それぞれのポジ型パターンについて、以下のようにして評価し、結果を表1に示した。

【0048】実効感度： 0.50μmのラインアンドス

ペースパターンが1:1になる露光量で表示した。

【0049】解像度：ラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量（実効感度）で、膜減りなく分離するラインアンドスペースパターンの寸法を、走査型電子顕微鏡で測定した。

【0050】プロファイル：実効感度における0.45 μm ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。

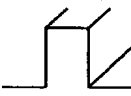
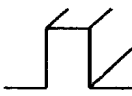
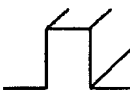
【0051】フォーカス（焦点深度）：実効感度において、0.40 μm ラインアンドスペースパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を、走査型電子顕微鏡で測定した。

【0052】スカム：走査型電子顕微鏡でスカム（現像残渣）の有無を観察した。

【0053】 γ 値：露光量の対数に対する規格化膜厚（＝残膜厚／初期膜厚）をプロットし、その傾き θ を求め、 $\tan \theta$ を γ 値とした。

【0054】

【表1】

適用例番号		1	2	3
組成	感光剤	A 5部 B 1部	A 7部	A 8部
	実効感度	300 msec	330 msec	380 msec
性能	解像度	0.32 μm	0.31 μm	0.30 μm
	プロファイル			
性能	焦点深度	1.5 μm	1.5 μm	1.5 μm
	スカム	なし	なし	なし
	γ 値	7.62	8.77	10.1

【0055】（表1の脚注）

感光剤A：合成例2で得られたエステル

感光剤B：4-（4-ヒドロキシ-2，5-ジメチルベンジル）ピロガロールと1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのモル比1:4の縮合物

【0056】

【発明の効果】本発明による式（I）で示されるテトラフェノール系化合物のうち、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの少なくとも一つが1，2-ナフトキノンジ

アジドスルホンニルであるものは、感光性樹脂組成物用の感光剤として有用であり、また R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がすべて水素であるものは、その感光剤の前駆体として有用である。そして、1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化された上記感光剤を含む感光性樹脂組成物は、半導体微細加工用として、高い感度、高い解像力（ γ 値）、高い耐熱性、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、少ない現像残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれたものである。